

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003614

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-065711  
Filing date: 09 March 2004 (09.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2005/003614

07. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 3月 9日

出願番号  
Application Number: 特願2004-065711

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

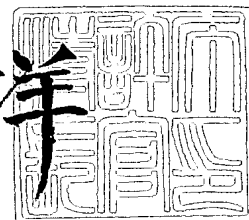
J P 2004-065711

出願人  
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

2005年 4月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2005-3033591

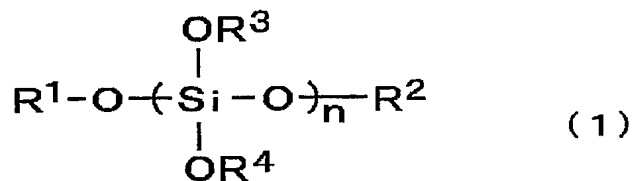
【書類名】 特許願  
【整理番号】 P040175  
【提出日】 平成16年 3月 9日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C09D 4/06  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
                        横浜技術研究所内  
    【氏名】 元永 彰  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
                        横浜技術研究所内  
    【氏名】 竹内 浩史  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
                        横浜技術研究所内  
    【氏名】 井上 裕司  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000006035  
    【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100123788  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 宮崎 昭夫  
    【電話番号】 03-3585-1882  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100106297  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 伊藤 克博  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100106138  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石橋 政幸  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 201087  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記一般式 (1) で示されるアルキルシリケート類を加水分解・縮合して得られるシロキサン化合物 (A)

## 【化 1】



(式中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  はそれぞれ炭素原子数 1～5 のアルキル基または炭素原子数 1～4 のアシル基を示し、 $n$  は 3～20 の整数を示す。)、および、

活性エネルギー線感応性カチオン重合開始剤 (B)  
を含有する活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物。

## 【請求項 2】

さらに、エポキシ化合物 (C) を含有する請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物。

## 【請求項 3】

さらに、分子内に重合性二重結合基を有するビニル化合物 (D) と、活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤 (E) を含有する請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物。

## 【請求項 4】

さらに、エポキシ化合物 (C) と、分子内に重合性二重結合基を有するビニル化合物 (D) と、活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤 (E) を含有する請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物。

## 【請求項 5】

請求項 1～4 の何れか一項記載のコーティング用組成物を基材に塗布し、活性エネルギー線を照射して保護被膜を形成する保護被膜形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物および保護被膜形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐擦傷性に優れた透明な保護被膜を短時間に形成可能な活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物、および、このコーティング用組成物を用いた保護被膜形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、透明ガラスの代替として、耐破碎性、軽量性に優れるアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂などの透明プラスチック材料が広く使用されるようになってきた。しかし、透明プラスチック材料はガラスに比較して表面硬度が低いので、表面に傷を受け易いという問題を有している。

【0003】

そこで、従来よりプラスチック材料の耐擦傷性を改良すべく多くの試みがなされてきた。最も一般的な方法の一つとして、分子中に複数のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する多官能アクリル化合物からなる保護被膜形成用組成物をプラスチック材料の表面に塗布し、熱または紫外線等の活性エネルギー線で硬化させ、耐擦傷性に優れた保護被膜を形成させる方法がある。この方法は、保護被膜形成用組成物が比較的安価であり、生産性にも優れているので多くの用途に利用されている（特許文献1、2、3参照）。しかし、この保護被膜は有機系の被膜なので、耐擦傷性に限界があるのが現状である。

【0004】

一方、より高い耐擦傷性をプラスチック材料に付与するために、アルコキシシラン化合物からなるシリカ系組成物をプラスチック材料の表面に塗布し、熱により硬化させて保護被膜を形成する方法がある（特許文献4、5参照）。しかし、このような方法では、保護被膜を形成する為に数十分から数時間もの加熱時間が必要となり、生産性の点で問題がある。

【0005】

これらの問題を解決するために、シロキサン骨格を有する直鎖型無機系オリゴマーとカチオン重合開始剤を必須成分とする組成物を、活性エネルギー線照射により硬化して無機系の保護被膜を形成する方法が提案されている（特許文献6参照）。しかし、このような無機系の被膜の形成においては、直鎖型の無機系オリゴマー（アルキルシリケート類）とカチオン重合開始剤からなる組成物が基板上にコーティングされ、さらに活性エネルギー線が照射されることで初めて架橋構造が形成されて硬化被膜となるので、短時間の活性エネルギー線照射のみでは十分な架橋構造が形成されず、被膜物性が発現されにくいという問題がある。特に、耐擦傷性の点で、十分な性能が発現されにくい。また、硬化に際して短時間に急激な重縮合反応が起こり、それに伴う収縮により発生する応力で硬化被膜にクラックが発生したり、基材との密着性が低下したりするという問題もある。

【0006】

さらに、そのような点を改善するために、アルキルシリケート類と活性エネルギー線感応性カチオン重合開始剤に加えて、重合性と柔軟性に優れたカチオン重合性のエポキシ化合物や、活性エネルギー線感応性のラジカル重合開始剤とラジカル重合性のアクリル化合物などを配合することにより、クラックの低減と被膜密着性を付与する方法が提案されている。しかし、これら有機化合物の配合量によっては、無機系保護被膜の特徴である高硬度、高耐擦傷性が低下し易いという問題がある。

【特許文献1】特開昭53-102936号公報

【特許文献2】特開昭53-104638号公報

【特許文献3】特開昭54-97633号公報

【特許文献4】特開昭48-26822号公報

【特許文献5】特開昭55-94971号公報

【特許文献6】特開 2001-348515号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述の従来技術における課題を解決するためになされたものである。すなわち本発明の目的は、外観、耐擦傷性、被膜密着性に優れた無機系の透明な硬化膜を短時間で形成可能な活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物、および、このコーティング用組成物を用いた保護被膜形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

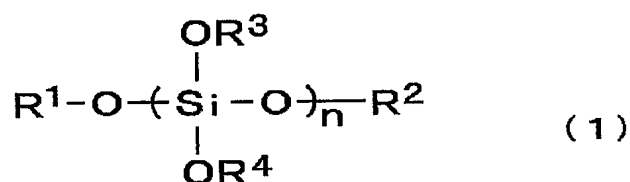
本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のアルキルシリケート類を加水分解・縮合して得られるシリカ系オリゴマー（シロキサン化合物）と活性エネルギー線感応性カチオン重合開始剤とを主成分とする組成物が、活性エネルギー線硬化性が良好で、かつ耐擦傷性に優れた透明保護被膜を与えることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、下記一般式（1）で示されるアルキルシリケート類を加水分解・縮合して得られるシロキサン化合物（A）

【0010】

【化1】



【0011】

（式中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  はそれぞれ炭素原子数 1～5 のアルキル基または炭素原子数 1～4 のアシル基を示し、 $n$  は 3～20 の整数を示す。）

、および、

活性エネルギー線感応性カチオン重合開始剤（B）

を含有する活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物である。

【0012】

さらに本発明は、上記コーティング用組成物を基材に塗布し、活性エネルギー線を照射して保護被膜を形成する保護被膜形成方法である。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、外観、耐擦傷性、被膜密着性に優れた無機系の透明な硬化膜を短時間に形成できる活性エネルギー線硬化性のコーティング用組成物を得ることができる。

【0014】

また、このコーティング用組成物を基材に塗布し、活性エネルギー線を照射すれば、そのプラスチック基材上に耐擦傷性、基材密着性に優れ、外観良好な無機系の保護被膜を短時間に形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明で使用するシロキサン化合物（A）は、前記一般式（1）で示されるアルキルシリケート類の加水分解・縮合物である。アルキルシリケート類を予め加水分解・縮合し、アルキルシリケート分子間に架橋構造を形成して高分子量化することにより、組成物とした際の硬化性の向上と、得られる保護被膜の物性を格段に向上させることができる。また、高分子量化したオリゴマーを用いることにより、硬化時の重縮合による収縮とそれに伴

い発生する応力を低減でき、その結果クラックの低減と被膜密着性を向上することができる。

#### 【0016】

一般式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ炭素原子数1～5のアルキル基または炭素原子数1～4のアシル基を示す。それらの基は、同一でも良いし異なっても良い。 $n$ は、アルキルシリケート類の繰り返し単位の数を表し、3～20の整数である。 $n$ が3未満では、アルキルシリケート類の加水分解・縮合により得られるシロキサン化合物の分子量が小さいので、硬化性、成膜性と得られる保護被膜の物性が低下する。また、 $n$ が20より大きいと、加水分解・縮合の際にゲル化し易くなる。良好な硬化性、被膜物性が得られる点とゲル化し難い点から、 $n$ は4～10（シリカ換算濃度：約51～54質量％に相当）の整数であることが好ましい。ここで、シリカ換算濃度とは、アルキルシリケート類を完全に加水分解し、縮合させた際に得られる $SiO_2$ の質量を意味する。

#### 【0017】

一般式(1)で示されるアルキルシリケート類の具体例としては、 $R^1 \sim R^4$ がメチル基であるメチルシリケート、 $R^1 \sim R^4$ がエチル基であるエチルシリケート、 $R^1 \sim R^4$ がイソプロピル基であるイソプロピルシリケート、 $R^1 \sim R^4$ が $n$ -プロピル基である $n$ -プロピルシリケート、 $R^1 \sim R^4$ が $n$ -ブチル基である $n$ -ブチルシリケート、 $R^1 \sim R^4$ が $n$ -ペンチル基である $n$ -ペンチルシリケート、 $R^1 \sim R^4$ がアセチル基であるアセチルシリケート等が挙げられる。中でも、製造が容易な点、加水分解速度が速い点から、メチルシリケート、エチルシリケートが好ましい。

#### 【0018】

加水分解は、既知の方法を用いて行うことができる。例えば、アルキルシリケート類をアルコール類に混合し、さらに水（アルキルシリケート類1モルに対して、例えば水1～1000モル）および塩酸や酢酸などの酸を加えて溶液を酸性（例えばpH2～5）とし、攪拌する方法がある。また、アルキルシリケート類をアルコール類に混合し、さらに水（アルキルシリケート類1モルに対して、例えば1～1000モル）を加えて加熱（例えば30～100℃）する方法がある。加水分解に際して発生するアルコールは、系外に留去してもよい。加水分解に続く縮合は、加水分解状態にあるアルコキシシラン類を放置することにより進行させることができる。その際、pHを中性付近（例えば、pH6～7）に制御することにより、縮合の進行を速めることができる。縮合に際して発生する水は、系外に留去してもよい。

#### 【0019】

アルキルシリケート類の加水分解・縮合に際して、アルコキシシラン類を共存させ、本発明の効果を損なわない範囲で共縮合してもかまわない。アルコキシシラン類の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

#### 【0020】

本発明で使用する活性エネルギー線感应性カチオン重合開始剤(B)は、可視光線、紫外線、熱線、電子線などの活性エネルギー線によりカチオン重合反応を起こす開始剤である。可視光線、紫外線により酸を発生する光感应性カチオン重合開始剤、熱線により酸を発生する熱感应性カチオン重合開始剤が好ましい。中でも、活性が高い点、プラスチック材料に熱劣化を与えない点から、光感应性カチオン重合開始剤がより好ましい。

#### 【0021】

光感应性カチオン重合開始剤としては、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、ス

ルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレニウム塩、オキソニウム塩、アンモニウム塩化合物等が挙げられる。具体例としては、イルガキュア250（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名）、アデカオプトマーSP-150、SP-170（以上、旭電化工業(株)製、商品名）、サイラキュアUVI-6970、サイラキュアUVI-6974、サイラキュアUVI-6990、サイラキュアUVI-6950（以上、米国ユニオンカーバイド社製、商品名）、DAICATII（ダイセル化学工業社製、商品名）、UVAC1591（ダイセル・ユーシービー(株)社製、商品名）、CI-2734、CI-2855、CI-2823、CI-2758（以上、日本曹達(株)製、商品名）などが挙げられる。

#### 【0022】

活性エネルギー線感応性カチオン性重合開始剤（B）の配合量は、特に限定されないが、（A）成分100質量部に対して、0.01～10質量部の範囲内が好ましい。0.01質量部以上であれば、活性エネルギー線の照射によって十分に硬化し、良好な保護被膜が得られる傾向にある。また、10質量部以下であれば、硬化して得られる保護被膜の物性について、特に着色が無く、表面硬度や耐擦傷性が良好となる傾向にある。さらに、硬化性が良好である点、良好な性能の保護被膜が得られる点から、その配合量は0.05～5質量部の範囲内がより好ましい。

#### 【0023】

本発明のコーティング用組成物は、さらにエポキシ化合物（C）を含有することも好ましい。（A）成分および（B）成分に加えて、さらにエポキシ化合物（C）を配合することで、コーティング用組成物の硬化性がより向上し、また得られる保護被膜に強靱性が付与される。

#### 【0024】

エポキシ化合物（C）は、分子内にエポキシ基を含有するものであれば特に限定されない。その具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ジグリセリントトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、2,6-ジグリシジルフェニルエーテル、ソルビトールトリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルアミン、ジグリシジルベンジルアミン、フタル酸ジグリシジルエステル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ブタジエンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ジシクロペンタジエンオールエポキシドグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエチレンオキサイドとの付加物、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などを挙げることができる。中でも、硬化速度が速く、得られる保護被膜の耐擦傷性が良好な点から、分子内に2個以上のエポキシ基を含有するものが好ましい。エポキシ化合物（C）は1種類を単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用しても構わない。

#### 【0025】

エポキシ化合物（C）の配合量は、特に限定されないが、（A）成分100質量部に対して、0～200質量部の範囲内が好ましく、10～100質量部の範囲内がより好ましい。

#### 【0026】

本発明のコーティング用組成物は、さらに分子内に重合性二重結合基を有するビニル化合物（D）と、活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤（E）を含有することも好ま



しい。(A)成分および(B)成分に加えて、これら(D)成分および(E)成分を配合することで、コーティング用組成物の活性エネルギー線硬化性がより向上し、得られる保護被膜に強靱性が付与される。

#### 【0027】

分子内に重合性二重結合基を有するビニル化合物(D)は、活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤(E)と一緒に配合され、活性エネルギー線照射によりラジカル重合する化合物である。このビニル化合物(D)は、分子内に重合性二重結合基を有していればその構造は特に限定されない。特に、重合速度の速い点から、分子内にアクリロイル基またはメタクリロイル基を含有する単官能または多官能(メタ)アクリレート化合物が好ましい。

#### 【0028】

単官能(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フォスフォエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

#### 【0029】

多官能(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]ープロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]ープロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル]ープロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル]ープロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3-フェニルフェニル]ープロパン、ビス[4-(メタ)アクリロイルチオフェニル]スルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]ースルフォン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]ースルフォン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル]ースルフォン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル]ースルフォン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3-フェニルフェニル]ースルフォン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3,5-ジメチルフェニル]ースルフォン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]ースルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]ースルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル]ースルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3-フェニルフェニル]ースルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3,5-ジブromoフェニルプロパン]、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、

ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0030】

中でも、硬化性が良好な点、得られる保護被膜の耐擦傷性が優れている点から、多官能（メタ）アクリレートがより好ましい。ビニル化合物（D）は、1種類を単独で使用してもよいし、数種類を混合して使用してもよい。

【0031】

分子内に重合性二重結合基を有するビニル化合物（D）の配合量は、特に限定されないが、（A）成分100質量部に対して、0～200質量部の範囲内が好ましく、10～100質量部の範囲内がより好ましい。

【0032】

活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤（E）は、活性エネルギー線に感応してラジカルを発生し、ビニル化合物（D）の重合を開始する成分である。中でも、活性が高い点、プラスチック基材に熱劣化を与えない点から、可視光線や紫外線に感応してラジカルを発生する光感応性ラジカル重合開始剤が好ましい。

【0033】

活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤（E）の具体例としては、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1,2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシサイド等が挙げられる。中でも、メチルフェニルグリオキシレート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシサイドが、活性の高い点でより好ましい。このラジカル重合開始剤（E）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0034】

活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤（E）の配合量は、特に限定されないが、（D）成分100質量部に対して、0.01～5質量部の範囲内が好ましい。この配合量が0.01質量部以上であると、活性エネルギー線照射による硬化速度の点から好ましく、5質量部以下であると、得られる保護被膜に着色が無い点、耐擦傷性の点から好ましい。さらに好ましくは、0.1～3質量部の範囲内である。

【0035】

本発明のコーティング用組成物には、その他、必要に応じて、ポリマー、ポリマー微粒子、コロイド状シリカ、コロイド状金属、光増感剤（例えば、アントラセン系化合物、チオキサントン系化合物、アントラキノン系化合物、ナフタレン系化合物、ピレン系化合物等）、充填剤、染料、顔料、顔料分散剤、流動調整剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、ゲル粒子、微粒子粉などを配合してもよい。

【0036】

本発明のコーティング用組成物は、固形分濃度調整、分散安定性向上、塗布性向上、基材への密着性向上等を目的として、有機溶媒を含有することが好ましい。有機溶媒としては、例えば、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、セロソルブ類、芳香族化合物類などが挙げられる。

【0037】

具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ベンジルアルコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-（メトキシメトキシ

）エタノール、2-ブトキシエタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アニソール、フェネトール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、グリセリンエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、3-メトキシブチルアセテート、2-エチルブチルアセテート、2-エチルヘキシルアセテート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、2-フェノキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0038】

有機溶媒の含有量は、(A)～(E)成分の合計100質量部に対して10～1000質量部の範囲内が好ましい。10質量部以上であれば、コーティング用組成物の保存安定性が良好となり、組成物液の粘度が高くなり過ぎず、良好な塗膜が得られる傾向にある。また、1000質量部以下であれば、固形分が低くなりすぎて塗膜が薄くなるという問題が生じ難くなり、耐擦傷性が良好な保護被膜が得られる傾向にある。

#### 【0039】

本発明のコーティング用組成物を、例えば、プラスチック基材の表面に塗布し（被膜厚0.5～100 $\mu$ m程度）、次いで活性エネルギー線を照射して硬化させて、保護被膜を形成することができる。

#### 【0040】

コーティング用組成物の塗布は、従来から公知の方法、例えば、スプレー、ロールコーター、グラビアコーター、フレキソ、スクリーン、スピncerコーター、フローコーター、静電塗装等で行うことができる。

#### 【0041】

活性エネルギー線としては、真空紫外線、紫外線、可視光線、近赤外線、赤外線、遠赤外線、マイクロ波、電子線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線などが挙げられる。中でも、紫外線、可視光線を、光感応性の重合開始剤と組み合わせて使用することが、重合速度が速い点、基材の劣化が比較的少ない点から好ましい。具体例としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、白熱電球、キセノンランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、ガリウムランプ、エキシマーレーザー、太陽などを光源とする活性エネルギー線が挙げられる。活性エネルギー線は、一種類を単独で使用しても良いし、異なるものを複数種使用しても良い。異なる複数種の活性エネルギー線を使用する場合は、同時に照射しても良いし、順番に照射しても良い。

#### 【0042】

本発明のコーティング用組成物は、プラスチックはもとより、金属、缶、紙、木質材、無機質材、電着塗装板、ラミネート板などの各種基材に適用することができる。

#### 【実施例】

## 【0043】

次に、本発明について実施例を掲げて詳細に説明する。ただし、本発明は実施例に限定されるものではない。

## 【0044】

## &lt;合成例1：シロキサン化合物（A1）の合成&gt;

アルキルシリケート類としてシリカ換算濃度53質量%のメチルシリケート（コルコート株式会社製、平均約7量体、平均分子量約789、商品名メチルシリケート53A）を20.0g用い、これにイソプロピルアルコール20.0gを加え、攪拌して均一な溶液とした。さらに、水1.8gを加え、攪拌しつつ70℃で2時間加熱し、加水分解を行った。その後25℃まで冷却し、24時間攪拌して縮合を進行させた。さらに、イソプロピルアルコールを加えて全体を53gとし、固形分濃度20質量%のシロキサン化合物（A1）の溶液を得た。

## 【0045】

## &lt;合成例2：シロキサン化合物（A2）の合成&gt;

アルキルシリケート類としてシリカ換算濃度51質量%のメチルシリケート（コルコート株式会社製、平均約4量体、平均分子量470、商品名メチルシリケート51）を20.0g用い、また、縮合後のイソプロピルアルコールを加えた際の全体の質量を51.0gに変更したこと以外は、合成例1と同様にして、固形分濃度20質量%のシロキサン化合物（A2）の溶液を得た。

## 【0046】

## &lt;合成例3：シロキサン化合物（A3）の合成&gt;

アルキルシリケート類としてシリカ換算濃度53質量%のメチルシリケート（コルコート株式会社製、平均約7量体、平均分子量約789、商品名メチルシリケート53A）10.0g、メチルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、分子量136）10.0gに、イソプロピルアルコール20.0gを加え、攪拌して均一な溶液とした。さらに、水9.0gを加え、攪拌しつつ70℃で2時間加熱し、加水分解を行った。その後25℃まで冷却し、24時間攪拌して縮合を進行させた。さらに、イソプロピルアルコールを加えて全体を51.0gとし、固形分濃度20質量%のシロキサン化合物（A3）の溶液を得た。

## 【0047】

## &lt;合成例4：シロキサン化合物（A'4）の合成&gt;

アルキルシリケート類としてテトラエトキシシラン（コルコート株式会社製、分子量208、商品名エチルシリケート28）を20.0g用い、また、縮合後のイソプロピルアルコールを加えた際の全体の質量を56.0gに変更したこと以外は、合成例1と同様にして、固形分濃度20質量%のシロキサン化合物（A'4）の溶液を得た。

## 【0048】

## &lt;実施例1&gt;

## [コーティング用組成物の調製]

(A)成分として合成例1で得たシロキサン化合物（A1）の固形分濃度20質量%溶液50.0g（固形分として10.0g）に、(B)成分としてヨードニウム，（4-メチルフェニル）[4-（2-メチルプロピル）フェニル]-ヘキサフルオロフォスフェート（1-）のプロピレンカーボネート溶液（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名IRGACURE250）0.2g、溶媒としてイソプロピルアルコール10.0g、γ-ブチロラクトン15.0g、ブチルセロソルブ10.0gを混合し、コーティング用組成物を得た。

## 【0049】

## [被膜の形成]

このコーティング用組成物を、長さ10cm、幅10cm、厚み3mmの亚克力板（三菱レイヨン株式会社製、商品名アクリライトEX）上に適量滴下し、バーコーティング法（バーコーターNo.50使用）にて塗布し、室温で約30分自然乾燥した。

## 【0050】

## [被膜の硬化]

さらに、高圧水銀灯（株式会社オーク製作所製、紫外線照射装置、ハンディーUV-1200、QRU-2161型）にて、約 $3,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、膜厚 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ の硬化被膜を得た。なお、紫外線照射量は、紫外線光量計（株式会社オーク製作所製、UV-351型、ピーク感度波長 $360\text{ nm}$ ）にて測定した。

## 【0051】

## [被膜の評価]

得られた硬化被膜（保護被膜）を、以下の方法により評価した。

## 【0052】

## 1) 膜厚

硬化被膜を有するアクリル板の断面を走査型電子顕微鏡で観察し膜厚を測定した。

## 【0053】

## 2) 外観

目視にて硬化被膜を有するアクリル板の透明性、クラック、白化の有無を観察し、以下の基準により評価した。

「○」：透明でクラック、白化の欠陥の無いもの（良好）。

「×」：不透明な部分のあったもの、クラック、白化等の欠陥があったもの（不良）。

## 【0054】

## 3) 耐擦傷性

硬化被膜を有するアクリル板の表面を、#000スチールウールで、 $9.8 \times 10^4\text{ Pa}$ の圧力を加えて10往復擦り、 $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ の範囲に発生した傷の程度を観察し、以下の基準で評価した。

「A」：ほとんど傷が付かない。

「B」：1～9本のキズが付く。光沢面あり。

「C」：10～99本のキズが付く。光沢面あり。

「D」：100本以上のキズが付く。光沢面あり。

「E」：光沢面が無くなる。

## 【0055】

## 4) 被膜密着性

アクリル板表面の硬化被膜へ、カミソリの刃で1mm間隔に縦横11本ずつの切れ目を入れて100個のマス目を作り、セロハンテープを良く密着させた後、45度手前方向に急激に剥がし、硬化被膜が剥離せずに残存したマス目数を計測して、以下の基準で評価した。

「○」：剥離したマス目がない（密着性良好）。

「△」：剥離したマス目が1～5個（密着性中程度）。

「×」：剥離したマス目が6個以上（密着性不良）。

## 【0056】

その結果、本実施例の硬化被膜は、良好な外観、耐擦傷性、被膜密着性を有していた。結果を表1に示す。

## 【0057】

## &lt;実施例2～3&gt;

(A)成分として、表1に示すシロキサン化合物を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング用組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表1に示す。

## 【0058】

## &lt;実施例4&gt;

(A)および(B)成分に加えて、(C)成分としてポリエチレングリコール( $n \div 4$ )ジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業株式会社製、商品名デナコールEX-821） $5.0\text{ g}$ を配合したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング組成物の調製、被

膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0059】

<実施例5>

(C) 成分としてペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業株式会社製、商品名デナコールEX-411）5.0 gを用いたこと以外は、実施例5と同様にして、コーティング組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0060】

<実施例6>

(A) および (B) 成分に加えて、(D) 成分としてジペンタエリスリトールヘキサクリレート（日本化薬株式会社製、商品名カヤラッドDPHA）5.0 g、(E) 成分として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名IRGACURE184）0.2 gを配合したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0061】

<実施例7>

(A)、(B) および (C) 成分に加えて、(D) 成分としてジペンタエリスリトールヘキサクリレート5.0 g、(E) 成分として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.2 gを配合したこと以外は、実施例5と同様にして、コーティング組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0062】

<比較例1>

(A) 成分の代わりに、シリカ換算質量53質量%のメチルシリケート（コルコート株式会社製、平均約7量体、平均分子量約789、商品名メチルシリケート53A）18.9 g（固形分として10.0 g）を加水分解・縮合することなく、そのまま用いたこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表2に示す。

【0063】

<比較例2>

(A) 成分の代わりに、合成例5で得たシロキサン化合物（A'5）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング組成物を調製した。この組成物を用いて同様に被膜の形成・硬化を試みたが、硬化被膜は得られなかった。したがって、被膜の評価は行わなかった。結果を表2に示す。

【0064】

<比較例3～5>

(A) 成分の代わりに、シリカ換算質量53質量%のメチルシリケート（コルコート株式会社製、平均約7量体、平均分子量約789、商品名メチルシリケート53A）18.9 g（固形分として10.0 g）を加水分解・縮合することなく、そのまま用いたこと以外は、それぞれ実施例5、6、7と同様にして、コーティング組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表2に示す。

【0065】

下記表1および表2から明らかなように、実施例のコーティング用組成物は、比較例のものと比較して、外観、耐擦傷性および被膜密着性が良好であった。

【0066】

【表 1】

表 1. 実施例

実施例	1	2	3	4	5	6	7
(A)成分	A1 溶液 50.0 g (10.0 g)	A2 溶液 50.0 g (10.0 g)	A3 溶液 50 g (10.0 g)	A1 溶液 50.0 g (10.0 g)	A1 溶液 50.0 g (10.0 g)	A1 溶液 50.0 g (10.0 g)	A1 溶液 50.0 g (10.0 g)
(B)成分	開始剤 1 0.2 g	開始剤 1 0.2 g	開始剤 1 0.2 g	開始剤 1 0.2 g	開始剤 1 0.2 g	開始剤 1 0.2 g	開始剤 1 0.2 g
(C)成分	—	—	—	PEGDGE 5.0 g	PEPGE 5.0 g	—	PEPGE 5.0 g
(D)成分	—	—	—	—	—	DPHA 5.0 g	DPHA 5.0 g
(E)成分	—	—	—	—	—	開始剤 2 0.2 g	開始剤 2 0.2 g
膜厚 $\mu\text{m}$	5.0	4.6	5.1	5.2	5.3	5.2	5.3
外観	○	○	○	○	○	○	○
耐擦傷性	B	B	B	C	B	B	C
被膜密着性	○	○	○	○	○	○	○

【0067】

【表 2】

表 2. 比較例

比較例	1	2	3	4	5
(A)成分 代替品 (固形分)	メチルシリケートA 18.9 g (10.0 g)	A' 4 溶液 50.0 g (10.0 g)	メチルシリケートA 18.9 g (10.0 g)	メチルシリケートA 18.9 g (10.0 g)	メチルシリケートA 18.9 g (10.0 g)
(B)成分	開始剤 1 0.2 g	開始剤 1 0.2 g	開始剤 1 0.2 g	開始剤 1 0.2 g	開始剤 1 0.2 g
(C)成分	—	—	PEPGE 5.0 g	—	PEPGE 5.0 g
(D)成分	—	—	—	DPHA 5.0 g	DPHA 5.0 g
(E)成分	—	—	—	開始剤 2 0.2 g	開始剤 2 0.2 g
膜厚 $\mu\text{m}$	5.1	— (未評価)	6.0	4.5	4.6
外観	X (クラック発生)	X (硬化不良)	O	O	O
耐擦傷性	X	— (未評価)	D	D	C
被膜密着性	X	— (未評価)	X	X	X

【0068】

表 1、2 の略号

「A1 溶液」：合成例 1 で得たシロキサン化合物 (A1) の 20 質量% 溶液

「A2 溶液」：合成例 2 で得たシロキサン化合物 (A2) の 20 質量% 溶液

「A3 溶液」：合成例 3 で得たシロキサン化合物 (A3) の 20 質量% 溶液

「A' 4 溶液」：合成例 4 で得たシロキサン化合物 (A' 4) の 20 質量% 溶液

「メチルシリケート A」：シリカ換算質量 53 質量% のメチルシリケート (コルコート株式会社製、平均約 7 量体、平均分子量約 789、商品名：メチルシリケート 53A)

「開始剤 1」：ヨードニウム, (4-メチルフェニル) [4-(2-メチルプロピル) フェニル] -ヘキサフルオロフォスフェート (1-) のプロピレンカーボネート溶液 (チバ



・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名 I R G A C U R E 2 5 0)

「開始剤 2」：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名 I R G A C U R E 1 8 4)

「P E G D G E」：ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル (ナガセ化成工業株式会社製、商品名 デナコール EX-821)

「P E P G E」：ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル (ナガセ化成工業株式会社製、商品名 デナコール EX-411)

「D P H A」：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬株式会社製、商品名 カヤラッド D P H A)

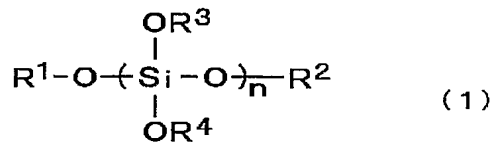
【書類名】要約書

【要約】

【課題】外観、耐擦傷性、被膜密着性に優れた無機系の透明硬化膜を短時間で形成可能な活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物を提供する。

【解決手段】一般式(1)のアルキルシリケート類を加水分解・縮合して得られるシロキサン化合物(A)および活性エネルギー線感応性カチオン重合開始剤(B)を含有する活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物；及び、このコーティング用組成物をプラスチック基材に塗布し、活性エネルギー線を照射して保護被膜を形成する保護被膜形成方法。(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はC1～5のアルキル基またはC1～4のアシル基を示し、nは3～20の整数。)

【化1】



【選択図】なし

特願 2 0 0 4 - 0 6 5 7 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 6 0 3 5 ]

1. 変更年月日	1 9 9 8 年 4 月 2 3 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号
氏 名	三菱レイヨン株式会社